

红外光谱法观察二茂镧系氯化物 与氧及水蒸气的反应

吴天明 钱长涛 聂崇实*

(中国科学院上海有机化学研究所, 上海 200032)

用实时红外光谱法在特制的吸收池中分别观察了一些二茂镧系氯化物 Cp_2LnCl ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$, $\text{Ln} = \text{Ho}$, Gd , Lu) 和 $\text{Cp}'_2\text{LuCl}$ ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$) 与干燥氧气及水蒸气的反应, 结果证实这些二茂镧系配合物在室温干燥氧气中很稳定, 但在水蒸气中很快水解。从水解反应的最初始阶段和较后期采得的红外光谱提示可能存在 Cp_2LnOH 和 $\text{CpLn}(\text{OH})\text{Cl}$ 中间化合物。

关键词: 二茂镧系氯化物的水解 实时红外光谱

镧金属有机化合物对空气极敏感。自从 Debuck 等^[1]于 1963 年报道了合成二茂镧系氯化物 Cp_2LnCl ($\text{Cp} =$ 环戊二烯基, $\text{Ln} =$ 镧系金属) 以来, 人们都强调这类化合物的合成及测试都必须隔氧操作。迄今所知尚未明确揭示: 这类化合物是否对氧和水蒸气二者都敏感而被破坏? 及其反应机理。

Cp_2LnCl 是合成含 $\text{Ln}-\text{C}$ 或 $\text{Ln}-\text{N}$ 键配合物的重要起始化合物^[2]。本工作以这类化合物的典型化合物为样品, 用红外光谱法实时观察了 Cp_2LnCl ($\text{Ln} = \text{Ho}_{(1)}^{3+}$, $\text{Gd}_{(2)}^{3+}$ 和 $\text{Lu}_{(3)}^{3+}$) 以及 $\text{Cp}'_2\text{LuCl}_{(4)}$ ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$) 在严格真空系统中分别与干燥氧气或水蒸气的反应。我们发现这些化合物在干燥氧气中很稳定, 但与水蒸气反应却很快。观察并讨论了可能的反应机理。

实 验

$\text{Cp}_2\text{LnCl}_{(1-3)}$ 和 $\text{Cp}'_2\text{LuCl}$ 配合物按文献方法合成^[3, 4]。用作者设计的真空吸收池^[5], 将每个化合物分别真空升华 (约 $1.3 \times 10^{-2} \text{Pa}$) 在 KBr 晶体片上, 制得不受空气破坏的新鲜纯样品。在真空下分别导入室温氧气或水蒸气, 通过红外光谱变化观察化合物的反应。用磁铁将样品移出光路, 可方便地测得反应后产生的气体光谱。用 Digilab FTS-20E 光谱仪采集 $4000-400 \text{cm}^{-1}$ 红外光谱, 分辨率 4cm^{-1} 。经分子筛干燥的氧气纯度为 99.99%, 水蒸气由蒸馏水在

本文于1992年8月14日收到。

国家自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人。

真空中气化制得。

结 果 和 讨 论

1. 新鲜升华的化合物 1—4 的 IR 谱都在真空吸收池中测得。谱中未出现羟基吸收, 说明样品分子结构未遭水解氧化破坏。作为典型化合物 1 的红外光谱示于图 1a。将干燥氧气导入吸收池, 压力约 53.3kPa, 持续在 16 小时内观察样品光谱, 对 1—4 化合物都未发现它们的红外光谱出现变化。这一实验有力证明这类化合物在干燥纯氧气中是很稳定的。

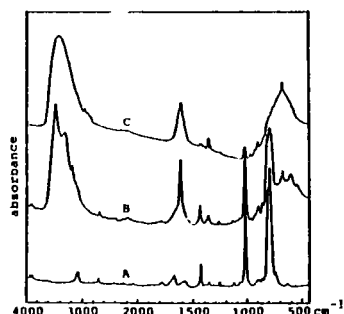


图 1 Cp_2HoCl 的红外光谱

Fig.1 IR spectra of Cp_2HoCl

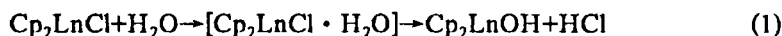
- A. freshly sublimated film on KBr plate
- B. reacting with water vapor at starting time
- C. totally hydrolyzed by water vapor

2. 将氧气从吸收池中抽出, 导入水蒸气, 压力为 1.87kPa, 紧跟采集光谱(在半分钟之内)。对于 1—3 化合物, 我们发现固态样品立刻水解, 如图 1b 光谱在 $3500\text{—}3200\text{cm}^{-1}$ 范围出现多重强 $\nu_{(\text{OH})}$ 吸收。在水解反应的同时我们发现气相中存在水解产物环戊二烯。化合物 4 水解后气相产物为甲氧基环戊二烯。它们的浓度都随时间逐渐增加。但气相中始终未发现氯化氢的吸收谱峰。连续数次抽出反应气再导入水蒸气, 直至固体样品接近完全水解。水解最终产物的固态样品光谱如图 1c。

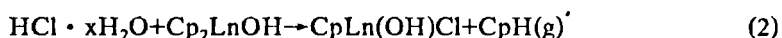
用上述方法观察化合物 4 的水解反应时, 可发现它的水解速度比 1—3 化合物慢得多。我们认为 $\text{Cp}'_2\text{LuCl}$ 配合物对水解稳定性较高, 是由于 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4$ 配体中的氧原子参加配位, 使化合物 4 有更高的配位数而趋于稳定^[4]。

3. 基于上述观察, 我们可发现: 尽管镧系离子是亲氧性的, 但在本实验条件下未发现氧分子与二茂镧系氯化物配位, 继而发生 Cp—Ln 键断裂。

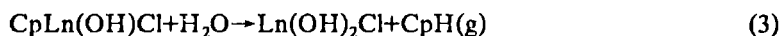
上述观察提示了水蒸气分子可能很快与 Cp_2LnCl 配位, 接着发生质解。图 1b 是在水蒸气导入后立即采集到的光谱(已将吸收池内气相环戊二烯吸收减除), 可发现频率较高的 3500 和 $3350\text{cm}^{-1}\nu_{(\text{OH})}$ 吸收, 此区别于水解反应接近完全时(图 1c)表现很宽的羟基和吸附水的吸收($3400\text{cm}^{-1}\nu_{(\text{OH})}$, $1650\text{cm}^{-1}\delta_{(\text{OH})}$ 和 $600\text{cm}^{-1}\omega_{(\text{OH})}$)。很可能在水解反应的初始阶段存在如反应式(1)—(3)所示的中间配合物 A 和 B:



A



B



估计反应(1)是很快的过程。由于反应系统中有过量的水, 可能 HCl 很快与吸附的水发生水合呈酸性, 使中间化合物 A 在反应(2)中发生质解放出环戊二烯气体。化合物 B 也可能直接与水

发生质解如(3)式。在图中可看到很尖的高频 ν_{OH} 吸收,可能是中间水解产物 A 的吸收。在另外场合,干燥氩气保护下手套箱操作中用石蜡油糊法制样获得红外光谱时,常常也可发现光谱中有这种高频 ν_{OH} 尖峰吸收。这也是因气氛中极少量水蒸气发生了(1)式反应而产生了 A 化合物。

我们有趣地注意到:近期有关类似化合物在结晶时被溶剂中微量水部分水解,得到 μ -OH 桥联化合物 $[\text{Cp}'_2\text{Ln}(\mu\text{-OH})]_2^{6, 81}$ 和水合物 $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{Ho} \cdot \text{H}_2\text{O}^{(7)}$ 结晶。由于没有更多的水存在,故不至发生(2)和(3)式反应。这些部分水解单晶结构的报道,有力支持了我们有关水解机理的论点。

致谢:作者感谢本所顾用结和王兵对本工作提供样品和协助部分实验。

参 考 文 献

- [1] Maginn, S., Manastyrskyj, S., Dubcek, M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 672(1963).
- [2] Schumann, H., Genthe, W., *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth*, ed. by Gschneidner, K.A., Jr. and Eyring, L., North-Holland, Amsterdam, p.446(1984).
- [3] Qian, C., Ye, C., Lu, H., Li, Y., Zhou, J., Tsutsui, M., *J. Organomet. Chem.*, **247**, 161 (1983).
- [4] (a) Deng, D., Qian, C., Wu, G., Zheng, P., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (12), 880(1990);
(b) Deng, D., Li, B., Qian, C., *Polyhedron*, **12**, 1453(1990).
- [5] 吴天明、周家烈、聂崇实, *有机化学*, 73(1981).
- [6] Schumann, H., Loebel, J., Pickardt, J., Qian, C., Xie, Z., *Organometallics*, **10**, 215(1991).
- [7] Deng, D., Song, F., Wang, Z., Qian, C., *Polyhedron*, **11**, 2883(1992).
- [8] Schumann, H., Goerlitz, F.H., Hahn, F.E., Pickardt, J., Qian, C., Xie, Z., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **609**, 131(1991).

STUDIES ON THE REACTION OF LANTHANOCENE CHLORIDES WITH OXYGEN AND WATER VAPOR BY IN SITU INFRARED SPECTROSCOPY

Wu Tianming

Qian Changtao

Nie Chongshi

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032)

The reaction of some lanthanocene complexes Cp_2LnCl ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5^-$, $\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Gd}, \text{Lu}$) and $\text{Cp}'\text{LuCl}$ ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$) with dry oxygen and water vapor were observed respectively at room temperature by in-situ IR spectroscopy in a special designed cell. It evidently indicates that these lanthanocenes are stable in dry oxygen atmosphere, but hydrolyzed in water vapor rapidly. The IR spectra collected in the very starting and later stage of the hydrolysis reaction imply that some intermediate compounds Cp_2LnOH and $\text{CpLn}(\text{OH})\text{Cl}$ may exist.

Keywords:

hydrolysis of lanthanocene chloride

in-situ infrared spectroscopy